

3. Allendorf M.D. et al. Luminescent metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*, 2009. – V.38. – №5. – P.1330–1352.

4. Schaate A. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals // *Chemistry–A European Journal*, 2011. – V.17. – №24. – P.6643–6651.

## ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛ В РЕАКЦИЯХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

С.Ю. Панышина<sup>1,2</sup>, О.В. Пономаренко<sup>3</sup>

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

<sup>3</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева  
010000, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатбаева 2, janim\_svetatusik@mail.ru

Тетраметилолгликолурил **1** (ТМГУ), нашел широкое практическое применение в качестве биоцидной добавки [1–2], где сообщается о склонности ТМГУ **1** к элиминированию формальдегида (деметилюрованию). Однако данное свойство не было изучено на возможную реакционную способность, и целью нашего исследования было провести взаимодействие ТМГУ **1** с ароматическими аминами **2a–c** в отсутствие прямого кислотно-щелочного катализа и растворителя (схема 1).

Как видно из схемы 1, при реакциях в расплаве ТМГУ **1** элиминирует формальдегид, который через предварительную стадию взаимодействия с ароматическими аминами **2a–c** и последующей конденсации со следующей молекулой амина, в конечном итоге приводит к образованию аминалей **3a–c**.

Для селективного получения аминалей **3a–c** авторы [3, 4] использовали параформ, однако требовалось присутствие карбоната натрия в реакционной смеси, в качестве катализатора.

Таким образом, мы впервые показали использование ТМГУ **1** в качестве метилирующего реагента для ариламинов **3a–c**, и установили, что протекает процесс бисаминосочетания,

где продуктами **3a–c** являются производные аминов **2a–c**, соединенные метиленовым мостиком с выходами 94–98 %:

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР для соединений **3a–c** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соответственно в растворе DMSO-d<sub>6</sub> (внутренний стандарт TMC). Температуры плавления определяли на приборе Buchi.

**Общая процедура.** В круглодонную колбу, объемом 100 мл снабженную термостойкой мешалкой помещают (0,008 моль) амина **2** и 1,05 г (0,004 моль) ТМГУ **1**. Смесь нагревают до 150 °С и перемешивают до полного реагирования **2**, помутнения смеси выпадения осадка **3**. Смесь обрабатывают ацетоном. В фильтрат по каплям добавляют воду и оставляют на ночь, выпавшее вещество белого цвета отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

**N,N'-Дифенилметандиамин (3a).** Выход 0,74 г (94 %), белые кристаллы, т. пл. 63 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 4,90 (2H, с, NHCH<sub>2</sub>NH); 6,77–6,80 (2H, м, H Ph); 6,98–7,02 (2H, м, 2NH); 7,06–7,08 (4H, м, H Ph); 7,16–7,20 (4H, м, Ph).

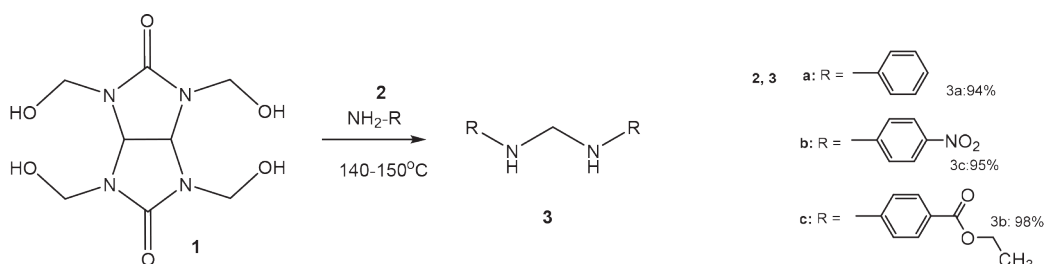


Схема 1.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 67,4 ( $\text{CH}_2$ ); 117,3; 120,3; 129,4; 148,7 (12C Ph).

**N,N'-Бис(4-нитрофенил)метандиамин (3b).** Выход 2,19 г (95 %), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 232 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 4,70 (2H, т, J=5,8,  $\text{NHCH}_2\text{NH}$ ); 6,79 (4H, д, J=8,0, H Ph); 7,98 (2H, т, J=5,8, 2NH); 8,03 (4H, д, J=8,0, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 51,4 ( $\text{CH}_2$ ); 112,1 (4C Ph); 126,5 (4C Ph); 137,2 (2CNO $_2$ ); 153,7 (2CNH Ph).

**Диэтил-4,4'-(метандиилдиимино)дибензоат (3c).** Выход 2,68 г (98 %), белые кристаллы, т. пл. 190–193 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (J, Гц): 1,27 (6H, т, J=7,1,  $\text{CH}_3$ ); 4,21 (4H, к, J=7,1,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4,58 (2H, т, J=5,6,  $\text{NHCH}_2\text{NH}$ ); 6,74 (4H, д, J=8,9, H Ph); 7,27 (2H, т, J=5,8, 2NH); 7,71 (4H, д, J=8,9, H Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14,8 ( $\text{CH}_3$ ); 51,7 ( $\text{CH}_2$ ); 60,1 ( $\text{CH}_2$ ); 112,0 (4C Ph); 117,4 (2C–4 Ph); 131,3 (4C Ph); 152,0 (2CNH Ph); 166,3 (C=O).

### Список литературы:

1. Мацута Н.Д., Шварценруббер П., Бури М., Гейн П.А.Ч. Патент РФ RU 2444193 C1; опубл. 10.03.2012.
2. Qureshi Sh., Hodgkinson D. Method for the inactivation of enzymes. PCT WO 2006/032450 A1; Publication Date: 30.03.2006.
3. Barluenga J., Bayon A.M., Campos P.J., Canal G., Asensio G., Gonzalez-Nuñez E., Molina Y. // Chem. Ber., 1988.– 121(10).– P.1813–1816.
4. Giumanini A.G., Verardo G., Zangrando E., Lassiani L. // J. Prakt. Chem., 1987.– 326(6).– P.1087–1103.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,2-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА В НЕАВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

А.И. Петров<sup>2</sup>, Е.Ю. Лекомцева<sup>1</sup>

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузнецова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»  
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24, eul7@tpu.ru

Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (ЦБДК) и 1,2-диаминоциклогексан (ЦГДА) используются в качестве лигандов для синтеза *цис*-диамино(1,1-циклобутан-дикарбоксилато)платины (II) (карбоплатин) и *транс*-1,1,2-диаминоциклогексанплатина(II) оксалата (оксалиплатин). Вышеперечисленные комплексы широко используются в качестве противораковых препаратов в РФ. Несмотря на их простоту и коммерческую необходимость, в РФ отсутствует их промышленное производство.

В связи с этим целью данной работы является разработка технологии синтеза циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и 1,2-диаминоциклогексана в неавтоклавных условиях.

Исходными веществами для синтеза ЦБДК являются 1-бром-3-хлорпропан или 1,3-дибромпропан и малоновый эфир, которые циклизуются в целевой продукт под действием этилата натрия или карбоната калия (Схема1).

1-Бром-3-хлорпропан был получен гидробромированием аллилхлорида в присутствии перекиси. Реакцию проводили с использованием пероксида бензоила, который перед реакцией растворяли в аллилхлориде, затем высушивали хлоридом кальция. Через полученный охлажденный раствор пропускали синтезированный бромоводород, условия получения которого мы оптимизировали, ввиду отсутствия реактива необходимой чистоты в РФ. Бромоводород был получен из бромида натрия и серной кислоты в ледяной уксусной кислоте, очищен и высушен раствором фенола в тетрахлорметане, обезвоженным бромидом кальция и оксидом алюминия.

Нами было установлено, что в условиях межфазного катализа при взаимодействии 1-бром-3-хлорпропана с малоновым эфиром основным продуктом реакции является 3-хлорпропилмалоновый эфир. Поэтому для получения диэтилового эфира ЦБДК мы использовали